

0 777553

На правах рукописи

**ПОТАШОВА Наталья Игоревна**

**ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 2- И 4-СТИРИЛХИНОЛИНОВ**

**02.00.04 – физическая химия**



**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Черноголовка - 2009**

Работа выполнена в Институте проблем химической физики РАН

**Научный руководитель:**

доктор химических наук  
Будыка Михаил Федорович

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук  
Лермонтов Сергей Андреевич

доктор химических наук, профессор,  
заслуженный деятель науки РФ  
Мельников Михаил Яковлевич

**Ведущая организация:**

Центр Фотохимии РАН, г. Москва

Защита состоится «17» июня 2009 г. в 10<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 002.082.02 при Институте проблем химической физики РАН по адресу: 142432 г. Черноголовка Московской области, Ногинского района, проспект Академика Семенова, д. 1, корпус общего назначения Института проблем химической физики РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института проблем химической физики РАН.

Автореферат разослан «15» мая 2009 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000547819

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 002.082.02

Доктор химических наук

Т.С. Джабиев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ.** Процессы, протекающие под действием света, широко распространены в природе и технике, являются предметом всестороннего научного исследования. Фотохимические реакции в органических молекулах используются в таких важных областях науки и техники, как преобразование световой энергии, регистрация и обработка информации, фотография и голография, лазерная техника и во многих других областях. Большое внимание при этом уделяется соединениям с ненасыщенными связями, спектр действий возможных фотопроцессов для этих молекул приходится на видимую и ближнюю ультрафиолетовую области. Одними из таких соединений являются диарилэтилены (ДАЭ).

Значительный интерес, проявляемый к соединениям с арилэтиленовой группировкой, обусловлен их фотохромными свойствами и возможностью использования в качестве элементов молекулярной электроники. Стирилхинолины представляют собой аза-замещенные диарилэтилены (аза-ДАЭ), в которых имеются две функциональные группы – центральная двойная связь и эндоциклический (хинолиновый) атом азота, способные к обратимым превращениям – фотоизомеризации и протонированию, соответственно. Благодаря этому аза-ДАЭ являются удобными объектами для исследования принципов создания и действия молекулярных устройств - управляемых переключателей, логических вентилей и т.п. Переключение между разными состояниями аза-ДАЭ (*цис*- и *транс*-изомерами) осуществляется с помощью реакции фотоизомеризации, а управление этой реакцией - путем протонирования аза-функции.

В настоящее время много работ посвящено поиску соединений, которые можно использовать в качестве молекулярных логических устройств (МЛУ). При разработке МЛУ, для которых входным сигналом является облучение светом, а выходным сигналом – изменение оптической плотности, важное значение имеет сочетание спектральных и фотохимических свойств соединений и возможность управления этими свойствами, что можно сделать путем варьирования заместителей и среды.

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ** - исследовать спектральные и фотохимические свойства производных 2- и 4-стирилхинолинов при вариации заместителей в пара-положении стирильной группы, изучить эффект протонирования аза-функции на квантовые выходы фотоизомеризации; исследовать возможность построения на основе стирилхинолинов управляемых фотопереключателей и молекулярных логических устройств.

**НАУЧНАЯ НОВИЗНА.** Впервые найдено, что производные *транс*-4-стирилхинолина изомеризуются под действием света по диабатическому механизму в этаноле и адиабатическому - в гексане. Впервые показано, что протекание реакции *транс*-*цис* фотоизомеризации диарилэтиленов по диабатическому или адиабатическому механизму можно управлять, изменяя полярность среды.

Впервые установлено, что производные 4-стирилхинолина с электронодонорными заместителями не вступают в реакцию фотоциклизации ни в нейтральной, ни в протонированной формах. Для незамещенного 4-стирилхинолина, нитро- и галогенпроизводных фотоциклизация протекает в нейтральной форме, в протонированной форме реакция не идет.

Впервые показано, что на основе производных 2-стирилхинолина можно построить разнообразные молекулярные логические устройства (МЛУ), для которых входными сигналами являются облучение светом и протонирование, выходным сигналом - оптическая плотность, а тип действия которых - "ЗАПРЕТ" ("INH"), "ИЛИ" ("OR"), "И" ("AND") - зависит от длины волны считывающего света. МЛУ на основе 2-стирилхинолина функционируют как в растворе, так и полимерной пленке.

**ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ.** Полученные результаты по исследованию спектров поглощения и квантовых выходов фотоизомеризации стирилхинолинов расширяют имеющиеся представления о влиянии заместителей и среды на спектральные и фотохимические свойства аза-диарилэтиленов, факторах, определяющих соотношение адиабатического и диабатического путей фотоизомеризации диарилэтиленов и могут быть использованы для целенаправленного дизайна и синтеза соединений, обладающих заданным набором свойств. Эффект отключения реакции фотоизомеризации при протонировании аминостирилхинолинов может быть использован для построения на их основе молекулярных протон-управляемых фотопереключателей. Полученные данные по использованию стирилхинолинов как молекулярных логических устройств могут быть использованы для построения более сложных молекулярных устройств, выполняющих функции бинарного сложения и вычитания, что является предпосылкой для построения молекулярного компьютера.

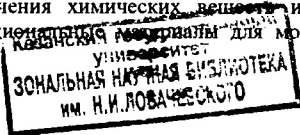
**ЛИЧНЫЙ ВКЛАД.** Проведение всех фотохимических экспериментов, обработка полученных данных, расчеты квантовых выходов, совместная с руководителем интерпретация экспериментальных результатов. Синтез исследованных соединений осуществлен Гавришовой Т.Н. и Ли В.М.

**АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ.** По результатам работы опубликовано 6 статей, 12 тезисов докладов. Результаты проведенных исследований доложены в виде стендовых докладов на конференциях:

- 18 симпозиум по современной химической физике, г. Туапсе, 22 сентября - 3 октября 2006.
- Молодая наука в классическом университете, г. Иваново, 16-27 апреля 2007.
- VII Voevodsky Conference «Physics and chemistry of elementary chemical processes», Chernogolovka, June 25-28 2007.
- XXIII International Conference on photochemistry 2007 ICP, Cologne, Germany, 29 July-3 August 2007.
- Симпозиум «Нанофотоника», г. Черногоровка, 18-22 сентября 2007.
- 19 симпозиум по современной химической физике, г. Туапсе, 22 сентября - 3 октября 2007.
- Фестиваль студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Иваново, 21-26 апреля 2008.
- XXII IUPAC Symposium on photochemistry, Gothenburg, Sweden, 28 July-1 August 2008.
- 20 симпозиум по современной химической физике, г. Туапсе, 15-26 сентября 2008.
- Симпозиум «Нанофотоника», г. Ужгород, Украина, 28 сентября-3 октября 2008.

**ОБЪЕМ И СТРУКТУРА ДИССЕРТАЦИИ.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, посвященного фотохимическим реакциям диарилэтиленов и принципам создания молекулярных логических устройств, экспериментальной части, в которой описаны объекты исследования, использованная аппаратура, методика экспериментов и методы расчета квантовых выходов реакции фотоизомеризации, четырех глав обсуждения результатов, выводов, списка публикаций по теме диссертации и списка цитируемой литературы, содержащего 145 наименований. Работа изложена на 125 страницах, содержит 33 рисунка, 10 таблиц, 17 схем.

Работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института Проблем Химической Физики, при поддержке РФФИ, грант № 07-03-00891, "Исследование фотохимических свойств гетероароматических производных диарилэтиленов и дизайн на их основе управляемых молекулярных фотопереключателей и логических устройств" и по Программе фундаментальных исследований президиума РАН № 8 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», подпрограмма: «Полифункциональные материалы для молекулярной электроники», тема:





«Разработка научных основ дизайна и создания управляемых фотопереклюателей и логических устройств на основе аза-диарилэтиленов».

## СТРУКТУРА И ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во **введении** обоснована актуальность исследований, выполненных в работе, сформулированы цели работы, ее научная новизна и практическая значимость.

### Глава I. Обзор литературы.

В первой части главы I (литературного обзора) рассматриваются основные фотохимические реакции, в которых участвуют диарилэтилены (ДАЭ): цис-транс-фотоизомеризация, внутримолекулярная фотоциклизация, фотодимеризация; основное внимание уделено первым двум. Подробно описан общепринятый диабатический механизм "через возбужденный перпендикулярный конформер", отмечен важный факт, что этот конформер имеет цвиттер-ионный характер. Рассмотрены условия перехода от диабатического к адиабатическому механизму фотоизомеризации ДАЭ, а также альтернативные механизмы фотоизомеризации - «hula-twist», «bicycle-pedal».

Затем рассмотрены механизмы внутримолекулярной фотоциклизации с образованием промежуточного дигидропродукта и конечного циклопродукта. Как и фотоизомеризация, фотоциклизация обратима и может протекать по диабатическому или адиабатическому механизму. При циклизации несимметричных диарилэтиленов разные конформеры образуют разные дигидропродукты, соотношение между которыми зависит от их относительной стабильности.

Далее обсуждаются особенности, которые вносит в спектральные и фотохимические свойства ДАЭ введение в молекулу ДАЭ аза-функции – атома азота. Главная из них - возникающая способность образовывать водородные связи и соли с участием эндоциклического атома азота, что может приводить к существенному изменению квантовых выходов реакций.

В заключительной части главы I представлены современные тенденции применения фотохромных соединений в качестве молекулярных логических устройств, способных выполнять простейшие функции логических операторов: «AND», «XOR», «OR», и др.

### Глава II. Экспериментальная часть.

Данная глава состоит из трех частей. Первая часть содержит описание объектов исследования: производных 2- и 4- стирилхинолинов с различными заместителями.

Вторая часть содержит описание использованной аппаратуры и методики фотохимического эксперимента.

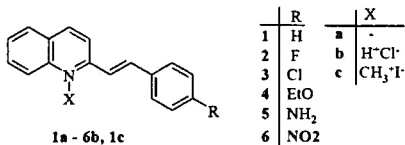
В третьей части приводится метод Фишера, применяемый для расчета спектров поглощения *trans*-изомеров и соотношения квантовых выходов прямой и обратной реакций фотоизомеризации.

### Глава III. Результаты эксперимента и их обсуждение

Данная глава состоит из 4 частей, в которых изложены основные результаты исследования спектральных и фотохимических свойств производных стирилхинолинов и применения их в качестве молекулярных логических устройств.

### 3.1. Фотоизомеризация 2-стирилхинолина и его производных в нейтральной и протонированной формах.

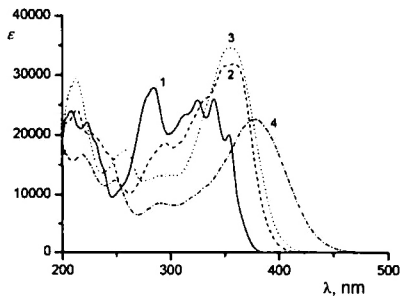
На первом этапе работы были исследованы спектральные и фотохимические свойства 2-стирилхинолина **1а** и его производных **2а** - **6а**, замещенных в стирильном фрагменте, в нейтральной и протонированной формах.



#### 3.1.1. Спектральные свойства 4-стирилхинолина и его производных

Незамещенный *транс*-2-стирилхинолин (**1а**) и его производные с атомами F (**2а**) и Cl (**3а**) имеют длинноволновую полосу поглощения (ДВПП) при 340 нм с четко выраженной колебательной структурой. Спектры галогенпроизводных визуально мало отличимы от спектра незамещенного 2-стирилхинолина, спектр 1 на рис. 1 и 2.

В нейтральной форме введение в молекулу стирилхинолина этокси- (**4а**) и нитрогруппы (**6а**) приводит к bathochromному сдвигу ДВПП на 19 и 15 нм, соответственно, и исчезновению колебательной структуры ДВПП (рис. 1, спектры 2 и 3). Для аминопроизводного **5а** наблюдается еще больший bathochromный сдвиг – 37 нм (рис. 1, спектр 4).



**Рис. 1.** Спектры поглощения в нейтральной форме в этаноле *транс*-изомеров 2-стирилхинолина (**1а**, спектр 1) и его производных с: этокси- (**4а**, спектр 2), нитро- (**6а**, спектр 3), аминогруппой (**5а**, спектр 4).

При прибавлении к растворам соединений **1а** – **6а** соляной кислоты до концентрации  $\sim 10^{-3}$  М наблюдались bathochromные сдвиги ДВПП от 21 нм для незамещенного 2-стирилхинолина (**1b**) до 115 нм для аминопроизводного (**5b**). Минимальный сдвиг 15 нм наблюдался для нитропроизводного **6b** (табл. 1). Эти сдвиги характеризуют протонирование эндоциклического (хинолинового) атома азота и образование монокатионов стирилхинолинов.

Дальнейшее увеличение концентрации кислоты до  $\sim 0.1$  М в случае аминостирилхинолина приводило к образованию дикатиона вследствие протонирования экзациклического (аминного) атома азота и проявлялось в резком гипсохромном сдвиге ДВПП на 114 нм. В табл. 1 приведены спектральные данные для *транс*-изомеров, измеренные экспериментально, и для *цис*-изомеров, рассчитанные по методу Фишера из двух фотостационарных состояний.

**Таблица 1.** Спектральные свойства производных 2-стирилхинолина (в этаноле): максимумы длинноволновых полос и молярные показатели поглощения в максимуме и на длинах волн облучения (313 и 365 нм).

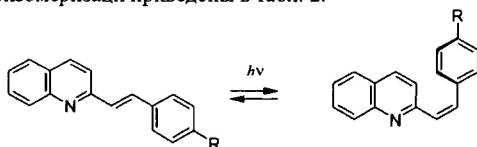
Соединение	изомер	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\epsilon_{\text{max}}$ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{313}$ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{365}$ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$
<b>1a</b>	<i>транс</i>	340	28900	26000	6860
	<i>цис</i>	272	15800	11700	380
<b>1b</b>	<i>транс</i>	381	43800	10900	37800
	<i>цис</i>	357	15800	9130	15600
<b>1c</b>	<i>транс</i>	381	46700	8210	36000
	<i>цис</i>	365	18300	7690	18300
<b>2a</b>	<i>транс</i>	340	30400	27600	7520
	<i>цис</i>	274	18200	12700	460
<b>2b</b>	<i>транс</i>	381	46700	10300	41000
	<i>цис</i>	367	19300	8190	19200
<b>3a</b>	<i>транс</i>	341	28800	24100	8260
	<i>цис</i>	275	14500	10900	450
<b>3b</b>	<i>транс</i>	383	41300	9230	33700
	<i>цис</i>	359	16400	6820	15700
<b>4a</b>	<i>транс</i>	359	31900	19800	30000
	<i>цис</i>	340	13600	12200	5540
<b>4b<sup>a</sup></b>	<i>транс</i>	415	43600	10400	12700
	<i>цис</i>	405	16200	7090	8820
<b>5a</b>	<i>транс</i>	377	22600	8730	13650 <sup>б</sup>
	<i>цис</i>	362	9920	6660	3480 <sup>б</sup>
<b>5b</b>	<i>транс</i>	492	30000		
<b>5·2HCl</b>	<i>транс</i>	378	25700	6380	2530
	<i>цис</i>	359	14100	6470	13600
<b>6a</b>	<i>транс</i>	355	34500	14240	31620
	<i>цис</i>	326	14500	13700	4780
<b>6b</b>	<i>транс</i>	370	44900	13200	43300
	<i>цис</i>	350	19100	11600	14900

<sup>a</sup> $\epsilon_{405} = 41500$  и  $16200 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$  для *транс*- и *цис*-изомера, соответственно.

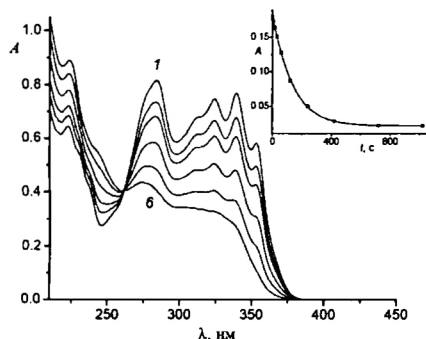
<sup>б</sup>на длине волны 405 нм

### 3.1.2. Фотоизомеризация 2-стирилхинолина и его производных.

При облучении растворов 2-стирилхинолинов наблюдалась реакция фотоизомеризации, которая проявлялась в характерных спектральных изменениях, показанных на рисунках 2 и 3 на примере нейтрального соединения **1a** и его гидрохлорида **1b**. Исходные спектры на рис. 2 и 3 относятся к *транс*-изомерам. По мере фотолиза происходило уменьшение полос поглощения *транс*-изомера и симбатный рост полос поглощения *цис*-изомера, до достижения фотостационарного состояния, которое характеризуется равенством скоростей транс-цис и цис-транс фотоизомеризации. Отсутствие побочных реакций при фотолизе подтверждается наличием изобестических точек. Рассчитанные значения квантовых выходов фотоизомеризации приведены в табл. 2.

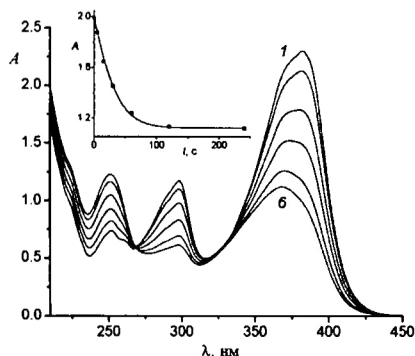


Следует отметить, что для всех исследованных производных 2-стирилхинолина фотостационарные состояния были стабильны при дальнейшем облучении, т.е. отсутствовали реакции, побочные по отношению к фотоизомеризации.



**Рис. 2.** Спектральные изменения при облучении раствора *транс*-2-стирилхинолина **1a** в этаноле светом 365 нм, интенсивность  $1.94 \times 10^{-9}$  Эйнштейн  $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ , время фотолиза 0 (1), 30 (2), 60 (3), 120 (4), 240 (5) и 1320 (6) с.

Вставка: кинетика изменения оптической плотности на длине волны 365 нм, экспериментальные точки и теоретическая кривая, рассчитанная с оптимальными значениями квантовых выходов  $\Phi_{\text{тс}}$  и  $\Phi_{\text{ст}}$ .



**Рис. 3.** Спектральные изменения при облучении раствора *транс*-2-стирилхинолиний гидрохлорида **1b** в этаноле светом 365 нм, интенсивность  $2.25 \times 10^{-9}$  Эйнштейн  $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ , время фотолиза 0 (1), 5 (2), 15 (3), 30 (4), 60 (5), 420 (6) с.

Вставка: кинетика изменения оптической плотности на длине волны 365 нм, экспериментальные точки и теоретическая кривая, рассчитанная с оптимальными значениями квантовых выходов  $\Phi_{\text{тс}}$  и  $\Phi_{\text{ст}}$ .

**Таблица 2.** Квантовые выходы *транс-цис* ( $\Phi_{\text{тс}}$ ) и *цис-транс* ( $\Phi_{\text{ст}}$ ) фотоизомеризации производных 2-стирилхинолина (этанол,  $\lambda_{\text{ит}} = 365$  нм, ошибка  $\pm 20\%$ ).

Соединение	$\Phi_{\text{тс}}$	$\Phi_{\text{ст}}$
<b>1a</b>	0.27	0.38
<b>1b</b>	0.62	0.67
<b>1c</b>	0.67	0.47
<b>2a</b>	0.28	0.50
<b>2b</b>	0.53	0.57
<b>3a</b>	0.31	0.65
<b>3b</b>	0.63	0.72
<b>4a</b>	0.58	0.52
<b>4b</b>	0.65	0.77
<b>5a</b>	0.37	0.49
<b>5b</b>	0	-
<b>52HCl</b>	0.19	0.54
<b>6a</b>	0.38	0.57
<b>6b</b>	0.41	0.54

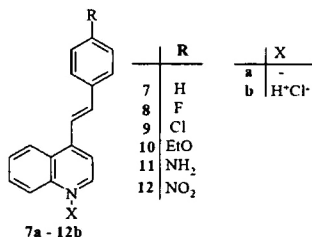
Из табл. 2 видно, что в нейтральных соединениях квантовые выходы реакции транс-цис-фотоизомеризации ( $\phi_{ic}$ ) меньше, чем обратной реакции цис-транс-фотоизомеризации ( $\phi_{ci}$ ). Сравнение квантовых выходов фотоизомеризации в ряду **1a** – **4a** показывает:

1. Квантовый выход  $\phi_{ic}$  увеличивается с усилением донорных свойств заместителя в пара-положении стирильного фрагмента, достигая максимального значения (0.58) для этоксипроизводного **4a**. Этот эффект можно объяснить стабилизацией промежуточного цвиттерионного перпендикулярного конформера донорными заместителями.

2. При переходе от нейтральных стирилхинолинов к гидрохлоридам квантовые выходы  $\phi_{ic}$  закономерно увеличиваются, приблизительно в 2 раза для соединений **1b** – **3b** и несколько меньше для этоксипроизводного **4b**. Во всех случаях для протонированных соединений наблюдаются значения  $\phi_{ic} > 0.5$ . В рамках классического диабатического механизма фотоизомеризации через перпендикулярный конформер это свидетельствует о сдвиге минимума на поверхности потенциальной энергии (ППЭ)  $S_1$ -состояния относительно максимума на ППЭ  $S_0$ -состояния в сторону цис-изомера или о возможном вкладе адиабатического пути в фотоизомеризацию катионов 2-стирилхинолина (см. раздел 3.3.)

### 3.2. Фотоизомеризация и фотоциклизация 4-стирилхинолина и его производных

В данном разделе обсуждаются результаты исследования спектральных и фотохимических свойств 4-стирилхинолина **7a** и его производных **8a** – **12a**, замещенных в стирильном фрагменте заместителями разного типа, в нейтральной и протонированной формах. В отличие от производных 2-стирилхинолина, для их 4-аналогов дополнительно к реакции фотоизомеризации в нейтральной форме наблюдалась также реакция фотоциклизации (кроме соединений с донорными заместителями), хотя и с меньшей на два порядка эффективностью.



#### 3.2.1. Спектральные свойства 4-стирилхинолина и его производных

В таблице 3 приведены максимумы длинноволновых полос поглощения и молярные показатели поглощения в максимуме и на длинах волн облучения (313 и 365 нм, для соединений **9b** и **11a** – на длине волны 405 нм) транс- и цис-изомеров исследованных производных 4-стирилхинолина. Спектры некоторых транс-изомеров показаны также на рис. 4.

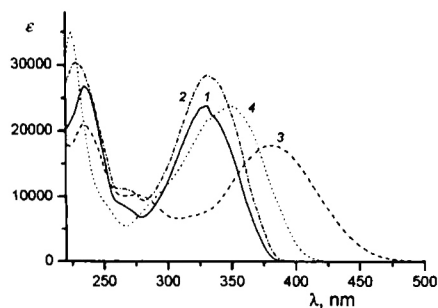
Влияние растворителя на положение полос поглощения транс- и цис-изомеров 4-стирилхинолина показано на рис. 5. Спектры транс-изомеров измерены экспериментально, спектры цис-изомеров рассчитаны по методу Фишера из двух фотостационарных состояний.

Незамещенный 4-стирилхинолин имеет бесструктурную длинноволновую полосу поглощения (ДВПП) в области 330 нм (рис. 4), которая сдвигается батохромно до 383 нм при протонировании. В остальном спектральные свойства производных 4-стирилхинолина, влияние заместителей в стирильном фрагменте на положение ДВПП и влияние протонирования на сдвиги полос поглощения похожи на аналогичные эффекты для производных 2-стирилхинолина.

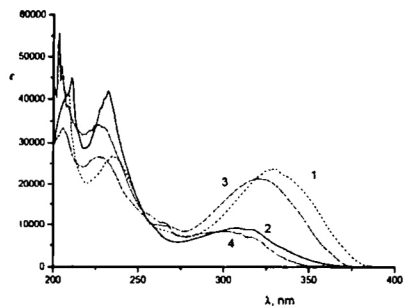
**Таблица 3.** Спектральные свойства производных 4-стирилхинолина (в этаноле): максимумы длинноволновых полос и молярные показатели поглощения в максимуме и на длинах волн облучения (313 и 365 нм).

Соединение	изомер	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\epsilon_{\text{max}}$ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{313}$ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{365}$ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$
<b>7a</b>	<i>trans</i>	330	23800	18700	7080
	<i>cis</i>	308	9200	8830	420
<b>7b</b>	<i>trans</i>	385	28100	7700	22500
	<i>cis</i>	360	7500	8500	7040
<b>8a</b>	<i>trans</i>	331	21200	16700	6300
	<i>cis</i>	308	7910	7550	380
<b>9a</b>	<i>trans</i>	331	28500	21650	9850
	<i>cis</i>	306	10900	10300	630
<b>9b</b>	<i>trans</i>	386	32000	23090 <sup>a</sup>	25560
	<i>cis</i>	361	8610	3060 <sup>a</sup>	8570
<b>11a</b>	<i>транс</i>	382	17800	14270 <sup>a</sup>	16000
	<i>цис</i>	359	5300	2940 <sup>a</sup>	5300
<b>11b</b>	<i>транс</i>	516	19400		
<b>112HCl</b>	<i>транс</i>	372	18800	9940	18100
	<i>цис</i>	320	7300	9170	6960
<b>12a</b>	<i>транс</i>	349	23400	15300	19800
	<i>цис</i>	300	13700	13000	2630
<b>12b</b>	<i>транс</i>	371	25800	13700	25400
	<i>цис</i>	310	13900	13900	5440

<sup>a</sup> на длине волны 405 нм



**Рис. 4.** Спектры поглощения в этаноле нейтральных форм *транс*-изомеров 4-стирилхинолина (7a, спектр 1) и его производных: хлор- (9a, спектр 2); amino- (11a, спектр 3); нитро- (12a, спектр 4).



**Рис. 5.** Спектры *транс*-изомеров (1, 3) и *цис*-изомеров (2, 4) 4-стирилхинолина в этаноле (1,2) и гексане (3,4).

### 3.2.2 Фотохимические превращения 4-стирилхинолина и его производных.

Как отмечалось выше, для 4-стирилхинолина и некоторых его производных в дополнение к реакции фотоизомеризации наблюдалась реакция фотоциклизации. Это проявлялось в том, что после достижения (квази)фотостационарного состояния, при увеличении времени облучения на два и более порядка наблюдалось смещение изосбестических точек и дальнейшие спектральные изменения, как показано нами, связанные с реакцией фотоциклизации. Вследствие благоприятного соотношения скоростей фотохимических и термических реакций для незамещенного 4-стирилхинолина и его галогенпроизводных удалось спектрально зарегистрировать все 4 соединения, существующие в реакционной смеси: *транс*- и *цис*-изомеры, первичные продукты фотоциклизации – производные дигидробензо[*i*]фенантридина и конечные конденсированные продукты окисления.

#### 3.2.2.1. Реакция фотоизомеризации производных 4-стирилхинолина.

При облучении УФ-светом спиртовых растворов все исследованные соединения **7a** - **12a** подвергались фотохимическим превращениям. В качестве примера на рис. 6 показаны спектральные изменения, наблюдаемые при облучении раствора 4-(4-нитростирил)хинолина (**12a**).

На первой стадии реакции, спектры (1 - 4), происходило уменьшение интенсивности и гипсохромный сдвиг полосы поглощения, при этом сохранялась изосбестическая точка при 308.0 нм, что свидетельствовало о селективном протекании реакции *транс-цис* фотоизомеризации. Вследствие обратимости реакции спектральные изменения в этом временном диапазоне (~ 200 с в указанных условиях) прекращались по достижении фотостационарного (в данном случае квазифотостационарного) состояния, состоящего их смеси *транс*- и *цис*-изомеров.

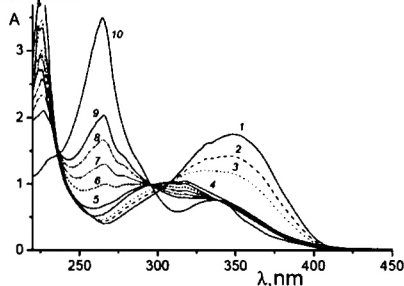


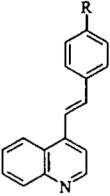
Рис. 6. Спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного раствора *транс*-4-(4-нитростирил)хинолина **12a** в этаноле светом с длиной волны 365 нм, интенсивность  $2.5 \cdot 10^{-9}$  Эйнштейн  $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ , время фотолиза 0 (1), 30 (2), 60 (3), 180 (4), 600 (5), 1800 (6), 3100 (7), 4810 (8), 6910 с (9); (10) – спектр 3-нитробензо[*i*]фенантридина, выделенного при препаративном фотолизе.

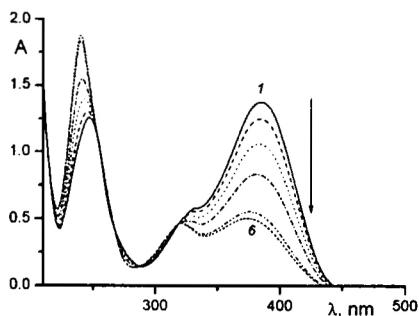
Аналогичные спектральные изменения на начальном этапе облучения - гипсохромный сдвиг и уменьшение интенсивности ДВПП - наблюдались для других производных 4-стирилхинолина. Из полученных кинетических кривых изменения оптической плотности растворов были рассчитаны квантовые выходы *транс-цис* ( $\Phi_c$ ) и *цис-транс* ( $\Phi_{ct}$ ) фотоизомеризации, которые приведены в табл. 4.

Гидрохлориды **7b** - **12b** также вступали в реакцию фотоизомеризации (за исключением аминопроизводного **11b**), но, в отличие от нейтральных соединений, фотостационарные состояния в этом случае были стабильны, т.е. при дальнейшем облучении не происходила реакция фотоциклизации.

В качестве примера на рис. 7 показаны спектральные изменения при облучении раствора гидрохлорида *транс*-4-(4-хлростирил)хинолина **9b**. При фотолизе сохранялись изосбестические точки при 267.6, 288.0 и 318.9 нм. Конечный спектр (6) был стабилен при увеличении времени облучения на порядок.

**Таблица 4.** Квантовые выходы транс-цис ( $\phi_{tc}$ ) и цис-транс ( $\phi_{ct}$ ) фотоизомеризации производных 4-стирилхинолина (этанол,  $\lambda_{ит} = 365$  нм, ошибка  $\pm 20$  %).

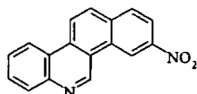
	Соединение	R	$\phi_{tc}$	$\phi_{ct}$
	7a	H	0.48	0.28
	7b	H	0.64	0.35
	8a	F	0.60	0.44
	9a	Cl	0.30	0.28
	9b	Cl	0.50	0.34
	11a	NH <sub>2</sub>	0.49	0.51
	11b	NH <sub>2</sub>	0	-
	11·2HCl	NH <sub>2</sub>	0.19	0.49
	12a	NO <sub>2</sub>	0.23	0.35
	12b	NO <sub>2</sub>	0.26	0.31



**Рис. 7.** Спектральные изменения при облучении раствора гидрохлорида *транс*-4-(4-хлорстирил)хинолина **9b** в этаноле светом с длиной волны 365 нм, интенсивность  $2.75 \cdot 10^{-9}$  Эйнштейн  $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , время фотолиза 0 (1), 5 (2), 15 (3), 30 (4), 90 (5), 410 (6) с.

### 3.2.2.2. Реакция фотоциклизации производных 4-стирилхинолина

Как видно на рис. 6, при увеличении времени облучения на порядок и более по сравнению с необходимым для достижения фотостационарного состояния реакции транс-цис фотоизомеризации наблюдались дальнейшие спектральные изменения: постепенное исчезновение полос поглощения *транс*- и *цис*-изомеров и рост интенсивной коротковолновой полосы в области 260 - 270 нм, спектры (5 - 9). По аналогии с реакциями гомоароматического аналога 4-стирилхинолина - 1-стирилнафталина, мы предположили, что в данном случае происходит реакция фотоциклизации *цис*-изомера стирилхинолина в производное азахризена - 3-нитро-бензо[*i*]фенантридин.



Это соединение было выделено при препаративном фотолизе *транс*-4-(4-нитростирил)хинолина (выделение и очистка проведены В.М.Ли и Т.Н.Гавришовой), его строение было подтверждено данными масс-спектрометрии. Спектр поглощения 3-нитро-бензо[*i*]фенантридин показан на рис. 6 (спектр 10).



Мы исследовали другие производные 4-стирилхинолина при длительном фотолизе на предмет реакции фотоциклизации. Соединения с электронодонорными заместителями – этоксипроизводное **10a** и аминостирилхинолин **11a** при облучении давали стабильные фото-стационарные состояния, из чего можно сделать вывод, что донорные заместители препятствуют фотоциклизации.

При фотолизе незамещенного 4-стирилхинолина **7a** и его галогенпроизводных **8a** и **9a** кроме полос поглощения *транс*- и *цис*-изомеров в области 300 – 350 нм и циклопродукта в области 260 – 270 нм наблюдалась слабая полоса в длинноволновой области 450 нм, менее заметная при фотолизе светом 365 нм и более заметная при фотолизе светом 313 нм. На рис. 8 в качестве примера показаны спектральные изменения при облучении раствора *транс*-4-(4-хлорстирил)хинолина **9a** в этаноле светом с длиной волны 313 нм.

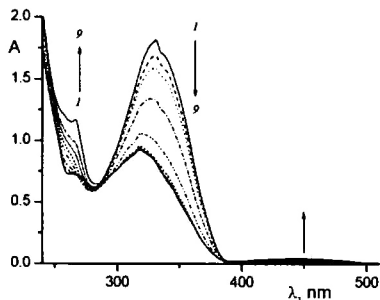


Рис. 8. Спектральные изменения при облучении раствора *транс*-4-(4-хлорстирил)хинолина **9a** в этаноле светом с длиной волны 313 нм, интенсивность  $3.7 \cdot 10^{-10}$  Эйнштейн  $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , время фотолиза 0 (1), 30 (2), 60 (3), 180 (4), 480 (5), 1080 (6), 1980 (7), 2980 (8), 4980 (9).

Очевидно, что длинноволновая полоса в области 450 нм относится к первичному продукту фотоциклизации – дигидроциклопродукту, в данном случае – производному дигидробензо[*i*]фенантридина (ДГБФ). Это подтверждается тем фактом, что после прекращения облучения наблюдалось (темновое) падение оптической плотности ДГБФ на длине волны 446 нм и пропорциональный рост оптической плотности конечного производного бензо[*i*]фенантридина (БФ) на длине волны 266 нм в результате окисления ДГБФ в БФ, как показано на рис. 9. Как рост полосы БФ в области 266 нм, так и падение полосы ДГБФ в области 446 нм происходило по экспоненциальному закону, измеренная псевдомолекулярная константа скорости окисления составила  $1.7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ .

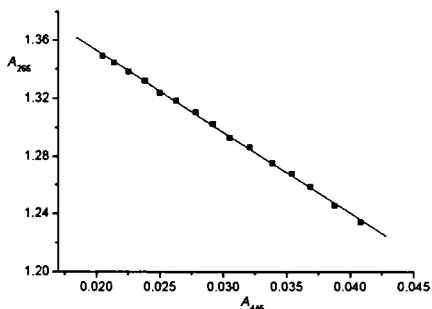
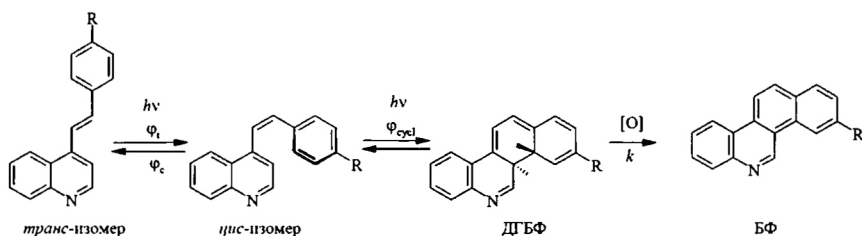


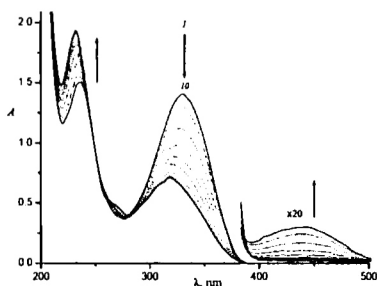
Рис. 9. Пропорциональность между падением оптической плотности дигидропродукта на длине волны 446 нм и ростом оптической плотности конечного циклопродукта на длине волны 266 нм при окислении первого в термической стадии фотоциклизации 4-(4-хлорстирил)хинолина **9a** после прекращения облучения реакционной смеси.

Ниже показана полная схема фотопревращений производных 4-стирилхинолина, включающая реакцию *транс*-*цис* фотоизомеризации, фотоциклизации *цис*-изомера в дигидробензфенантридин с последующим термическим окислением в бензфенантридин (Схема 1).

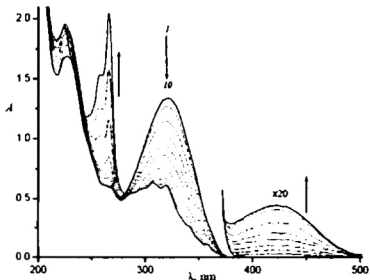


**Схема 1**

Интересные данные были получены при сравнении фотолиза 4-стирилхинолина в этаноле (рис. 10) и в гексane (рис. 11). Видно, что при одинаковой экспозиции выход циклопродукта (незамещенного БФ, полоса в области 260 - 270 нм) в гексane намного больше, чем в спирте, при сравнимом выходе дигидроциклопродукта ДГБФ (полоса в области 400 - 450 нм). Это объясняется большой скоростью окисления ДГБФ в гексane, которая была измерена и составляет  $7.1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , что в 5 раз больше, чем в спирте.



**Рис. 10.** Спектральные изменения при облучении раствора *транс*-4-стирилхинолина в этаноле светом с длиной волны 313 нм, интенсивность  $2.95 \cdot 10^{-10}$  Эйнштейн  $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ , время фотолиза 0 (1), 40 (2), 120 (3), 210 (4), 300 (5), 400 (6), 600 (7), 1000 (8), 1500 (9), 2100 с (10).



**Рис. 11.** Спектральные изменения при облучении раствора *транс*-4-стирилхинолина в гексane светом с длиной волны 313 нм, интенсивность  $2.43 \cdot 10^{-10}$  Эйнштейн  $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ , время фотолиза 0 (1), 40 (2), 120 (3), 210 (4), 300 (5), 400 (6), 600 (7), 1000 (8), 1500 (9), 2100 с (10).

На рис. 12 показана кинетика накопления ДГБФ при облучении раствора 4-стирилхинолина в спирте (рис. 12 а, максимум полосы поглощения ДГБФ при 443 нм) и в гексane (рис. 12 б, максимум полосы поглощения ДГБФ при 422 нм). Видно, что в этаноле образование ДГБФ начинается с некоторой задержкой, связанной с протеканием реакции *транс-цис* фотоизомеризации, поскольку ДГБФ образуется из *цис*-изомера, и необходимо время для накопления достаточной концентрации последнего в реакционной смеси.

Однако в гексane образование ДГБФ начинается сразу с началом облучения реакционной смеси (рис. 12 б), причем кинетические кривые падения оптической плотности на длине волны облучения (313 нм), которые (на начальных участках) характеризуют скорость поглощения света и фотопревращения *транс*-изомер, и в гексane и в этаноле практически совпадают.

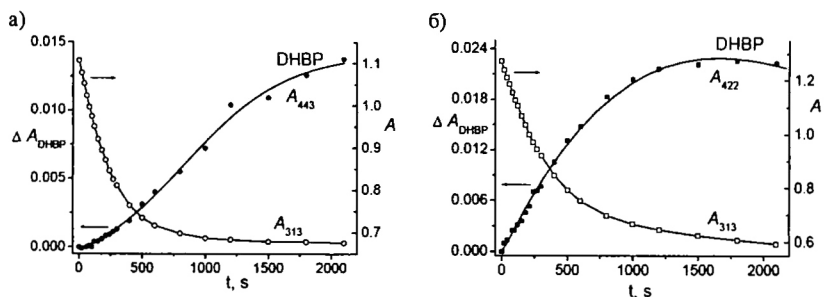


Рис. 12. а) Кинетика изменения оптической плотности на длине волны 443 нм (левая ось) и 313 нм (правая ось) при облучении раствора 4-стирилхинолина в этаноле.

б) Кинетика изменения оптической плотности на длине волны 422 нм (левая ось) и 313 нм (правая ось) при облучении раствора 4-стирилхинолина в гексане.

Из этих фактов можно сделать вывод, что в этаноле ДГБФ образуется из *транс*-изомера в два этапа, с промежуточным образованием *цис*-изомера, что соответствует последовательности реакций, показанных на схеме 1. В гексане ДГБФ образуется в одну стадию непосредственно из *транс*-изомера, схема 2.

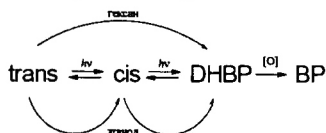


Схема 2

На рис. 13 показана зависимость скорости роста поглощения ДГБФ на длине волны 423 нм, измеренная на начальных участках кинетических кривых, от интенсивности действующего света. Видно, что эта зависимость прямолинейна, что подтверждает вывод об образовании ДГБФ в одну стадию непосредственно при возбуждении *транс*-изомера 4-стирилхинолина, сделанный на основании анализа кинетических данных.

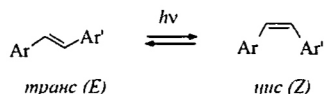
Одностадийная циклизация *транс*-изомера свидетельствует об адиабатической фотоизомеризации *транс*-изомера в *цис*-изомер, поскольку реально циклизация возможна только после достижения молекулярной системой конфигурации *цис*-изомера и сближения двух ароматических ядер, необходимого для образования новой С-С связи в дигидроциклопродукте. Следовательно, наблюдение продукта фотоциклизации свидетельствует о наличии на одном из этапов реакции возбужденного *цис*-изомера. Таким образом, в гексане реакция фотоизомеризации *транс*-4-стирилхинолина в *цис*-изомер, по крайней мере частично, протекает по адиабатическому пути.



Рис. 13. Зависимость скорости образования дигидробензофенантридина от интенсивности действующего света при облучении раствора 4-стирилхинолина в гексане светом с длиной волны 313 нм.

### 3.3. Механизм фотоизомеризации и фотоциклизации стирилхинолинов

Характерной особенностью реакции фотоизомеризации диарилэтиленов (ДАЭ) является невозможность полной конверсии одного изомера в другой, что определяется механизмом реакции.



В основном состоянии *транс*- (E) и *цис*- (Z) изомеры разделены большим потенциальным барьером (рис. 14а). Большинство ДАЭ при фотовозбуждении изомеризуется по диабатическому механизму через "перпендикулярный конформер" (р), причем минимум на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) возбужденного состояния находится симметрично над максимумом на ППЭ основного ( $S_0$ ) состояния. В результате, при дезактивации и переходе с высшей на низшую ППЭ ( $p^* \rightarrow p$ ) система с равной вероятностью может оказаться по обе стороны от барьера, что соответствует значению коэффициента распределения (partitioning factor)  $\alpha \sim 0.5$  ("изомеризация в обе стороны", "two-way photoisomerization", рис. 14а). Квантовый выход реакции *транс*-*цис* и *цис*-*транс* изомеризации ( $\phi_{tc}$  и  $\phi_{ct}$ ) определяется как  $\phi_{tc} = \phi_p \cdot \alpha$  и  $\phi_{ct} = \phi_p \cdot (1-\alpha)$ , где  $\phi_p$  - квантовый выход возбужденного перпендикулярного состояния ( $p^*$ ). Из этого ясно, что при  $\alpha \sim 0.5$  квантовые выходы изомеризации не могут превышать значения 0.5,  $\phi_{tc}, \phi_{ct} \leq 0.5$ .

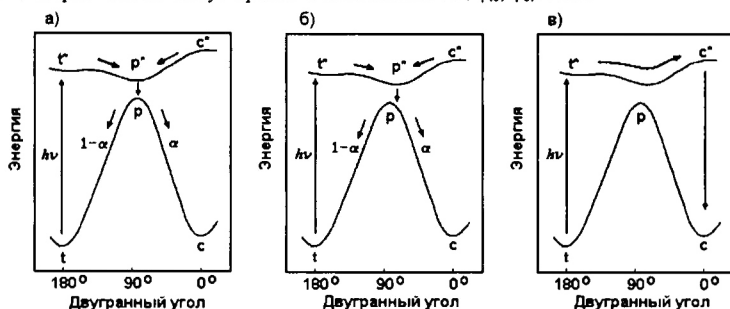
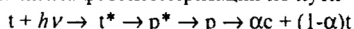


Рис. 14. Схематичное изображение профиля потенциальной энергии при изомеризации диарилэтиленов, координатой реакции является двугранный угол при двойной связи:

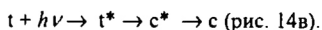
- а) симметричное расположение  $p^*$ -минимума и  $p$ -максимума, квантовые выходы  $\phi_{tc}, \phi_{ct} \leq 0.5$ , коэффициент распределения  $\alpha \sim 0.5$ ;
- б) квантовый выход  $\phi_{tc} > 0.5$ ,  $\alpha > 0.5$ , диабатический механизм,  $p^*$ -минимум сдвинут в сторону *цис*-изомера;
- в) адиабатический механизм транс-цис фотоизомеризации.

Квантовые выходы фотоизомеризации производных 2-стирилхинолина при протонировании увеличиваются до значений  $\phi_{tc} > 0.5$  (табл. 2). В рамках диабатического механизма фотоизомеризации по пути

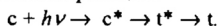


значение  $\phi_{tc} > 0.5$  возможно лишь при значении коэффициента распределения  $\alpha > 0.5$ , т.е. протонирование 2-стирилхинолина приводит к искажению ППЭ возбужденного состояния и сдвигу  $p^*$ -минимума в сторону *цис*-изомера, как это показано на рис. 14б.

Другое возможное объяснение - частичное протекание реакции по адиабатическому механизму



Адиабатический путь реакции связан с движением системы по ППЭ возбужденного состояния от конфигурации одного изомера до другого и чаще наблюдается для *цис-транс*-фотоизомеризации.



Это объясняется тем, что процесс  $c^* \rightarrow t^*$  является энергетически выгодным, т.к. по шкале энергий *цис*-изомер лежит выше *транс*-изомера, и ППЭ имеет в целом ниспадающий характер от *цис*- к *транс*-изомеру, как показано на рис. 14. Значения квантовых выходов  $\Phi_{cl}$  > 0.5 в табл. 2 могут свидетельствовать о вкладе адиабатического канала в *цис-транс* фотоизомеризацию 2-стирилхинолинов, что является более редким случаем, т.к. эта реакция является энергетически невыгодной, но может осуществляться при условии, что ППЭ возбужденного состояния имеет пологую форму с отсутствием высоких барьеров и глубоких минимумов на пути  $t^* \rightarrow c^*$ . В случае производных 2-стирилхинолина имеющих данных недостаточно, чтобы сделать определенный вывод в пользу адиабатической изомеризации со сдвигом  $p^*$ -минимума в сторону *цис*-изомера (рис. 14б) или адиабатической изомеризации (рис. 14в).

В то же время определенный вывод об адиабатической *транс-цис* фотоизомеризации в растворе в гексане можно сделать для производных 4-стирилхинолина, т.к. образование продукта фотоциклизации при возбуждении *транс*-изомера однозначно подтверждает участие на промежуточной стадии возбужденного *цис*-изомера, т.е. об адиабатической реакции  $t^* \rightarrow c^*$ .

Отсутствие реакции прямой фотоциклизации *транс*-изомера в этаноле свидетельствует о том, что в этом случае возбужденный *цис*-изомер не образуется, т.е. реакция фотоизомеризации протекает по диабатическому пути.

Такую зависимость механизма фотоизомеризации от полярности растворителя можно объяснить, если учесть цвиттерионный характер перпендикулярного конформера. Полярные растворители стабилизируют возбужденный цвиттерионный конформер, его уровень  $p^*$  понижается относительно уровней возбужденных *транс*- и *цис*-изомеров  $t^*$  и  $c^*$ , в результате реакция изомеризации идет по диабатическому пути (путь А на рис. 15).



**Рис. 15.** Схема относительного положения термов *транс*-изомера, *цис*-изомера и перпендикулярного конформера в основном ( $S_0$ ) и возбужденном  $S_1$ -состоянии. Уровень  $p^*$ -конформера зависит от полярности растворителя. Путь А показывает движение системы в полярном растворителе (низкий  $p^*$ -уровень, диабатическая *транс-цис* фотоизомеризация), путь Б – в неполярном растворителе (высокий  $p^*$ -уровень, адиабатическая *транс-цис* фотоизомеризация).

Неполярные растворители дестабилизируют возбужденный цвиттерионный конформер, его уровень  $p^*$  повышается, в результате реакция изомеризации идет по адиабатическому пути (путь Б на рис. 15). Можно сказать, что в неполярном растворителе уменьшается глубина потенциальной ловушки на  $S_1$ -ППЭ в области  $p^*$ -конформера, и молекулярная система "пролетает" эту область на координате реакции при движении от возбужденного *транс*- в сторону *цис*-изомера.

### 3.4. Молекулярные логические устройства на основе производных 2-стирилхинолина

В стирилхинолинах имеются две функциональные группы – центральная двойная связь и эндоциклический (хинолиновый) атом азота, способные к обратимым превращениям – фотоизомеризации и протонированию, соответственно. Благодаря этому стирилхинолины являются удобными объектами для исследования принципов создания и действия молекулярных устройств - управляемых переключателей, логических вентилей и т.п. В этой системе имеется четыре стабильных состояния (формы): нейтральные *цис*- и *транс*-изомеры и протонированные *цис*- и *транс*-изомеры, переключение между которыми достигается путем двух воздействий - кванта света и протона.

Как показано выше, 2-стирилхинолин, во-первых, обладает высокими квантовыми выходами *цис-транс* и *транс-цис* фотоизомеризации как в нейтральной, так и в протонированной формах, во-вторых, не вступает в побочные (по отношению к фотоизомеризации) реакции типа фотоциклизации и окисления в конденсированные ароматические соединения. Поэтому цикл реакций с участием 2-стирилхинолина полностью обратим. Важным фактором является также термическая стабильность всех четырех форм 2-стирилхинолина, показанных на схеме 3.

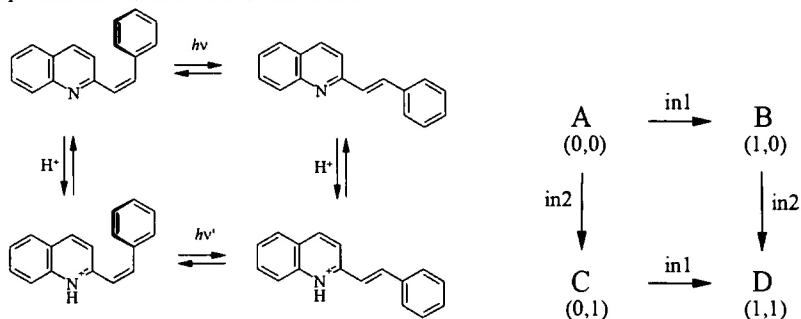


Схема 3

Логическое устройство (ЛУ) представляет собой переключатель, в котором значение выходного (output) сигнала, "0" или "1", зависит от входного (input) сигнала, также принимающего значения "0" или "1". ЛУ, имеющее два входа и один выход, может находиться в четырех состояниях, соответствующих четырем комбинациям входных сигналов: (0,0), (0,1), (1,0) и (1,1). Значение выходного сигнала (0 или 1) в каждом конкретном случае зависит от типа ЛУ и описывается таблицей состояний (таблицей истинности), в которой каждой комбинации входных сигналов (логических переменных) ставится в соответствие требуемое значение выходного сигнала (данной логической функции). В табл. 5 даны таблицы истинности некоторых ЛУ, функции которых можно смоделировать с помощью производных 2-стирилхинолина.

Таблица 5. Таблицы состояний (истинности) различных логических функций.

вход (input)		выход (output)		
in1	in2	AND	INH	OR
0	0	0	0	0
1	0	0	1	1
0	1	0	0	1
1	1	1	0	1

Если в качестве исходного состояния МЛЮ взять *цис*-изомер, а в качестве воздействий (входных сигналов) - облучение светом (in1) и добавление кислоты (in2), то разные состояния МЛЮ после соответствующего воздействия будут соотноситься с разными формами стирилхинолина так, как это показано в табл. 6 на примере соединения 2.

**Таблица 6.** Соотношение между воздействием на молекулярное логическое устройство (МЛЮ) и его состоянием (схема 3) и формой 2-(4-фторстирил)хинолина **2**, соответствующей этому состоянию, при использовании *цис*-изомера в качестве исходной формы.

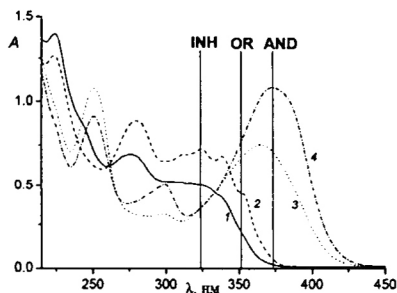
Воздействие	Состояние МЛЮ	Соединение
-	A	<i>cis</i> - <b>2a</b>
$h\nu$	B	<i>trans</i> - <b>2a</b>
HCl	C	<i>cis</i> - <b>2b</b>
$h\nu + \text{HCl}$	D	<i>trans</i> - <b>2b</b>

Здесь следует отметить, что реально невозможно получить "чистые" состояния МЛЮ, соответствующие конкретным соединениям, приведенным в табл. 6, поскольку из-за обратимости реакции фотоизомеризации при облучении светом невозможно полностью перевести *цис*- в *транс*-изомер и обратно. В реальных условиях под действием света достигается фотостационарное состояние  $PS_{\lambda}$ , состоящее из смеси *цис*- и *транс*-изомеров, относительное содержание которых зависит от длины волны облучения  $\lambda$ .

Приняв в качестве исходного состояния МЛЮ фотостационарное состояние  $PS_{365}$ , а в качестве входных сигналов - облучение на длине волны 313 нм и протонирование (прибавление HCl), получаем полностью обратимую систему, которая после нейтрализации и облучения светом 365 нм возвращается в исходное состояние.

На рис. 16 показаны спектры фотостационарных состояний 2-(4-фторстирил)хинолина **2**, вертикальными линиями показаны длины волн 323, 353 и 373 нм, считывание сигнала на которых позволяет получить три различных МЛЮ - "ЗАПРЕТ" ("INH", 323 нм), "ИЛИ" ("OR", 353 нм), "И" ("AND", 373 нм). Эти логические устройства обрабатывают входные сигналы согласно таблицам состояний, показанным в табл. 6.

Для каждого МЛЮ необходимо установить пороговое значение, при значении оптической плотности ниже и выше которого выходной сигнал будет иметь значение "0" и "1", соответственно. В табл. 7 для всех четырех комбинаций входных сигналов приведены соответствующие им фотостационарные состояния и даны экспериментальные значения оптических плотностей на трех указанных длинах волн -  $A_{323}$ ,  $A_{353}$ , и  $A_{373}$ , а также пороговые значения, превышение которых соответствует наличию сигнала "1" на выходе МЛЮ. Установлены следующие пороговые значения оптических плотностей:  $A_{323} = 0.6$ ,  $A_{353} = 0.3$ ,  $A_{373} = 0.9$ .

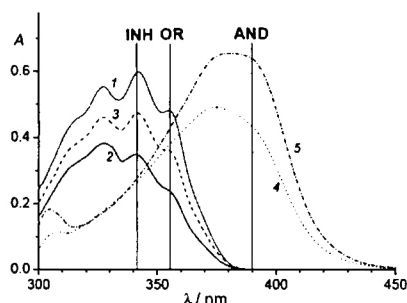


**Рис. 16.** Спектры поглощения реакционных смесей в фотостационарных состояниях 2-(4-фторстирил)хинолина **2** (этанол,  $3.87 \cdot 10^{-5}$  М) в нейтральной (1,2) и протонированной (3,4) формах (гидрохлорид **2b**),  $PS_{365}$  (1,3) и  $PS_{313}$  (2,4). Вертикальными линиями показаны длины волн 323, 353 и 373 нм, считывание оптической плотности на которых позволяет получить соответствующее МЛЮ (см. текст).

**Таблица 7.** Таблица состояний молекулярных логических устройств на основе фотостационарных состояний (ФС) 2-(4-фторстирил)хинолина 2; приведены пороговые и экспериментальные значения оптических плотностей на указанных длинах волн и соответствующие значения выходных сигналов.

вход (input)		ФС	выход (output)		
in1	in2		INH "ЗАПРЕТ"	OR "ИЛИ"	AND "И"
$h\nu$ 313	HCl		$A_{323}$ (0.6)	$A_{353}$ (0.3)	$A_{373}$ (0.9)
0	0	PS <sub>365</sub>	0 (0.51)	0 (0.18)	0 (0.02)
1	0	PS <sub>313</sub>	1 (0.73)	1 (0.45)	0 (0.05)
0	1	PS <sub>365</sub> HCl	0 (0.35)	1 (0.69)	0 (0.71)
1	1	PS <sub>313</sub> HCl	0 (0.34)	1 (0.80)	1 (1.08)

Аналогичные спектральные изменения и таблицы состояний получены при проведении реакции фотоизомеризации 2-стирилхинолина в поливинилбутиральной пленке (рис. 17). Реакцию протонирования/депротонирования проводили в этом случае путем обработки образцов парами HCl или NH<sub>3</sub>. Для получения соответствующих логических устройств были приняты следующие пороговые значения оптических плотностей: для МЛУ "ЗАПРЕТ" ("INH") -  $A_{342} = 0.40$ , "ИЛИ" ("OR") -  $A_{356} = 0.30$ , "И" ("AND") -  $A_{390} = 0.55$ .



**Рис. 17.** Спектры поглощения в поливинилбутиральной пленке: (1) *транс*-2-стирилхинолин, (2) фотостационарное состояние PS<sub>365</sub>, (3) фотостационарное состояние PS<sub>313</sub>, (4) фотостационарное состояние PS<sub>365</sub> HCl, (5) фотостационарное состояние PS<sub>313</sub> HCl. Вертикальными линиями показаны длины волн 342, 356 и 390 нм, считывание оптической плотности на которых позволяет получить соответствующее МЛУ.

Таким образом, показано, что, используя 2-стирилхинолин и его производные, можно построить разнообразные молекулярные логические устройства, для которых входными сигналами являются облучение светом и протонирование, а тип действия - "ЗАПРЕТ" ("INH"), "ИЛИ" ("OR"), "И" ("AND") зависит от длины волны считывающего света. Фактически, 2-стирилхинолин является перенастраиваемым МЛУ, т.е. обладает свойством (перенастраиваемость), принципиально недостижимым в полупроводниковых логических устройствах, где для выполнения каждой конкретной логической операции необходимо использовать отдельное ЛУ.

Введенный в полимерную пленку 2-стирилхинолин сохраняет способность к обратимой фотоизомеризации и протонированию/депротонированию, что позволяет осуществлять логические операции и в полимерной матрице.



## ВЫВОДЫ

1. Показано, что донорные заместители в стирильном фрагменте 2-стирилхинолина увеличивают квантовый выход транс-цис фотоизомеризации  $\Phi_{\text{ic}}$  в нейтральной форме, вследствие стабилизации промежуточного цвиттерионного перпендикулярного конформера. При переходе от нейтральной к положительно заряженным формам (протонированной или кватернизированной) наблюдается увеличение квантовых выходов до значений  $\Phi_{\text{ic}} > 0.5$ , что в рамках классического адиабатического механизма фотоизомеризации через перпендикулярный конформер свидетельствует о сдвиге минимума на поверхности потенциальной энергии (ППЭ)  $S_1$ -состояния относительно максимума на ППЭ  $S_0$ -состояния в сторону цис-изомера или о возможном вкладе адиабатического пути в фотоизомеризацию катионов 2-стирилхинолина.

2. Найдено, что галогензамещенные в стирильном фрагменте производные 4-стирилхинолина вступают в реакцию транс-цис и цис-транс фотоизомеризации с высокими квантовыми выходами, которые сравнительно мало изменяются при переходе от нейтральных к протонированным формам. Эти соединения, а также нитропроизводные 4-стирилхинолина в нейтральной форме кроме фотоизомеризации подвергаются фотоциклизации с образованием производных бензо[*i*]фенантридина. При возбуждении транс-изомеров реакция фотоциклизации протекает по двухквантовому механизму в этаноле и одноквантовому в гексане, что свидетельствует о адиабатическом механизме транс-цис фотоизомеризации в этаноле и адиабатическом - в гексане.

В протонированной форме реакция фотоциклизации "отключается" для всех исследованных производных 4-стирилхинолина. Производные с электронодонорными заместителями не вступают в реакцию фотоциклизации ни в нейтральной, ни в протонированной формах.

3. Установлено, что аминопроизводные как 2-, так и 4-стирилхинолина подвергаются фотоизомеризации в нейтральной форме, но не реагируют в монопротонированной форме, в монокатионе реакция фотоизомеризации "отключается" в результате конкурентного процесса внутримолекулярного переноса заряда. В дипротонированной форме реакция фотоизомеризации вновь включается, причем по сравнению с нейтральной формой, для дикатиона аминостирилхинолина квантовый выход транс-цис фотоизомеризации уменьшается в 2-2.5 раза из-за кулоновского отталкивания двух положительно заряженных ароматических ядер, а квантовый выход цис-транс изомеризации остается практически неизменным.

Эффект отключения реакции фотоизомеризации при протонировании аминостирилхинолинов может быть использован для построения на их основе молекулярных протон-управляемых фотопереклюателей.

4. Показано, что при использовании в качестве входных сигналов облучения светом и протонирования, а в качестве выходного сигнала - оптической плотности, можно построить на основе производных 2-стирилхинолина разнообразные молекулярные логические устройства, тип действия которых - "ЗАПРЕТ" ("INH"), "ИЛИ" ("OR"), "И" ("AND") зависит от длины волны считывающего света. Эти логические устройства способны функционировать как в растворе, так и в полимерной матрице.

### Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. М. Ф. Будыка, Н. И. Поташова, Н. В. Биктимирова, Т. Н. Гавришова // Фотохимические свойства amino- и нитропроизводных 2- и 4- стирилхинолинов и их гидрохлоридов // *Химия высоких энергий*, 2008, т.42, №3, 257-263.

2. М. Ф. Будыка, Н. И. Поташова, А. В. Григорьев, Т. Н. Гавришова, В. М. Ли // Фотоизомеризация 2-стирилхинолина в нейтральной и протонированной формах // *Химия высоких энергий*, 2008, т.42, № 6, 497-504.

3. М.Ф. Будыка, Н.И. Поташова, Т.Н. Гавришова, В.М. Ли // Молекулярные логические устройства на основе производных 2-стирилхинолина // *Изв. АН. Сер.хим.*, 2008, № 12, 1-6.

4. M. F. Budyka, N. I. Potashova, T. N. Gavrishova, V. M. Li // Solvent-driven adiabatic trans-to-cis photoisomerization of 4-styrylquinoline // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2009, V. 203, № 2-3, 100-104.

5. М. Ф. Будыка, Н. И. Поташова, Т. Н. Гавришова, В. М. Ли, А. В. Григорьев // Стирилхинолины как модели контролируемых молекулярных фотопереклюателей и логических устройств // Сборник «Физика и химия процессов, ориентированных на создание новых наукоемких технологий, материалов и оборудования», 2007, 42-46.

6. М.Ф. Будыка, Н.И. Поташова, Т.Н. Гавришова, В.М. Ли // Стирилхинолины как модели управляемых молекулярных переключателей и логических устройств // *Российские Нанотехнологии*, 2007 №11-12, 89-91.

7. Поташова Н.И., Биктимирова Н.В., Гавришова Т.Н., Будыка М.Ф. «Спектральные и фотохимические свойства замещенных стирилхинолинов» //18 симпозиум по современной химической физике, г. Туапсе, 22 сентября - 3 октября 2006, Тезисы докладов, с. 160

8. Поташова Н.И., Биктимирова Н.В., Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н. «Фотоизомеризация amino- и нитро- производных 2- и 4-стирилхинолинов» // Молодая наука в классическом университете, г. Иваново, 16-27 апреля 2007, Тезисы докладов, с.33

9. Поташова Н.И., Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н., Григорьев А.В., Ли В.М. «Фотоизомеризация и фотоциклизация изомерных стирилхинолинов» // 19 симпозиум по современной химической физике, Туапсе, 22 сентября - 3 октября 2007, Тезисы докладов, с. 345

10. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Григорьев А.В., Гавришова Т.Н., Ли В.М. «Квантовый выход фотоизомеризации 2-стирилхинолина в нейтральной и протонированной формах» // Симпозиум «Нанопотоника», г. Черноголовка, 18-22 сентября 2007, Тезисы докладов, с. 54

11. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Григорьев А.В., Гавришова Т.Н., Ли В.М. «Стирилхинолины как модели управляемых молекулярных переключателей и логических устройств » // Симпозиум «Нанопотоника», г. Черноголовка, 18-22 сентября 2007, Тезисы докладов, с. 55

12. N.I. Potashova, N.V. Biktimirova, M.F. Budyka «Photochemistry of amino and nitro derivatives of 2- and 4-styrylquinolines»// XXIII International Conference on photochemistry ICP 2007, Book of Abstracts, p. 467

13. M.F. Budyka, N.I. Potashova, T.N. Gavrishova, V.M. Lee, I.V. Oshkin, A.V. Grigoriev, «Styrylquinolines as models of controllable molecular photoswitches» // VII Voevodsky Conference «Physics and chemistry of elementary chemical processes», Chernogolovka, June 25-28 2007, Book of abstracts, p.156-157.

14. Поташова Н.И., Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н. «Фотоизомеризация и фотоциклизация производных 4-стирилхинолина» // Фестиваль студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Иваново, 21-26 апреля 2008, Тезисы докладов, с. 76

15. M.F. Budyka, N.I. Potashova, T.N. Gavrishova, V.M. Lee, «Photoisomerization of 2-styrylquinolines»// XXII IUPAC Symposium on photochemistry, Gothenburg, Sweden, 28 July-1 August 2008, Abstracts, p.346.

16. Ли В.М., Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н. «Логические устройства "INH", "OR", "AND" на основе производных 2-стирилхинолина»// 20 симпозиум по современной химической физике, Туапсе, 15-26 сентября 2008, Аннотации докладов, с. 72.

17. Поташова Н.И., Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н. Ли В.М «Влияние заместителей в стирильном фрагменте на фотоизомеризацию и фотоциклизацию производных 4-стирилхинолина» // 20 симпозиум по современной химической физике, г. Туапсе, 15-26 сентября 2008, Аннотации докладов, с. 84.

18. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М., «Молекулярные логические устройства на основе производных 2-стирилхинолина» //Симпозиум «Нанопотоника», г. Ужгород, Украина, 28 сентября-3 октября 2008, Тезисы докладов, С-71.

---

Заказ № 24/05/09 Подписано в печать 07.05.2009 Тираж 100 экз. Усл. п.л. 1,25

---



ООО "Цифровичок", тел. (495) 797-75-76; (495) 649-83-30  
*[www.cfr.ru](http://www.cfr.ru) ; e-mail: [info@cfr.ru](mailto:info@cfr.ru)*

